


# **PREPARATION OF ZEIN WITH LOW PIGMENT CONTENT AND LITTLE ODOR**

|                     |  |  |
|---------------------|--|--|
| Publication number: | JP5222097 (A)  | Also published as:   |
| Publication date:   | 1993-08-31   |  JP2763699 (B2) |
| Inventor(s):        | FUJIWARA SHINGO; KUMAZAWA ZENZABURO +  |  |
| Applicant(s):       | TSUJI SEIYU KK +   |  |
| Classification:     |  |  |
| - international:    | A23J1/12; A61K47/42; C07K1/14; C07K1/30; C07K14/325; C07K14/415; C08H1/00; C09D189/00; C09J189/00; A23J1/00; A61K47/42; C07K1/00; C07K14/195; C07K14/415; C08H1/00; C09D189/00; C09J189/00; (IPC1-7): A23J1/12; A61K47/42; C07K15/10; C07K3/02; C07K3/24; C08H1/00 |  |
| - European:         |  |  |
| Application number: | JP19910222213 19910807   |  |
| Priority number(s): | JP19910222213 19910807   |  |

## **Abstract of JP 5222097 (A)**

**PURPOSE:**To provide zein of little odor and pale color tone, markedly reduced in its yellowness compared to conventional zein. **CONSTITUTION:**In a method for obtaining the subject zein from a colored solution of zein with hydrous ethanol as the solvent, such a colored solution is cooled to deposit the zein dissolved in the solution; this zein is then separated and collected, thus obtaining the objective zein.

.....  
Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|-----------|-----|--------|
| C 0 7 K 15/10            |      | 8619-4H   |     |        |
| A 2 3 J 1/12             |      | 7236-4B   |     |        |
| A 6 1 K 47/42            |      | 7433-4C   |     |        |
|                          |      | A 7433-4C |     |        |
| C 0 7 K 3/02             |      | 7731-4H   |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-222213  
 (22)出願日 平成3年(1991)8月7日

(71)出願人 591193037  
 辻製油株式会社  
 三重県一志郡嬉野町大字新屋庄565-1  
 (72)発明者 藤原 新吾  
 三重県津市雲出本郷町1422-40  
 (72)発明者 熊沢 善三郎  
 三重県津市江戸橋一丁目118-3  
 (74)代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 色素含有量並びに臭気の少ないゼインの調製方法

(57)【要約】

【目的】 従来からのゼインに比して、その黄色味を著しく低減せしめた、色調の淡い、臭いの少ないゼインを得る手法を提供する。

【構成】 含水エタノールを溶媒とするゼインの着色溶液から、色素含有量並びに臭いの少ないゼインを取り出すための方法において、かかるゼインの着色溶液を冷却することにより、該着色溶液中に溶存せるゼインを析出せしめ、そしてその析出液から析出ゼインを分離、採取する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水エタノールを溶媒とするゼインの着色溶液から、色素含有量及び臭気の少ないゼインを取り出すための方法にして、かかるゼインの着色溶液を冷却することにより、該着色溶液中に溶存せるゼインを析出せしめ、そしてその析出液から析出ゼインを分離、採取することを特徴とする色素含有量並びに臭気の少ないゼインの調製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【技術分野】 本発明は、色素含有量並びに臭気の少ないゼインの調製方法に係り、特にとうもろこし又はコーングルテンミールからゼインを製造するに際して、色素含有量並びに臭気の少ない、淡色のゼインを採取する方法に関するものである。

##### 【0002】

【背景技術】 ゼイン（ツェインとも呼ばれる）は、とうもろこしの主蛋白質で、プロラミン系に属する、含水アルコールに可溶な物質である。この物質は、容易にフィルム状や繊維状に成形することが出来、強靱で、且つ優れた耐熱性、耐酸性、耐水性、電気絶縁性を有するものであるところから、製紙加工塗布剤、木材製品の表面塗装、合板等の接着剤、防湿剤、電気部品の防湿塗装、食品や錠剤等のコーティング剤に利用されている。

【0003】 そして、このように有用なゼインを得るために、通常、とうもろこし或いはそれから得られるコーングルテンミールを出発原料とし、それに対して、60～95%（重量基準、以下同じ）濃度の含水エタノールや90%前後のイソプロパノール等の低級アルコールを溶媒として用いて、抽出を行なった後、かかる溶媒を留去するか、その抽出液を冷水に投入する等の手段を用いて、ゼイン固体を回収する方法が、採用されている。また、特開昭61-16770号公報には、そのような抽出液を、冷水に投入する代わりに、中性塩類溶液に滴下して、ゼインの収率を上げる方法が明らかにされており、また特開昭63-185998号公報には、抽出液に水を加えてエタノール濃度を調整して、析出する不純物を除去する方法が明らかにされ、更に特開昭63-185999号公報には、抽出液のpHを調整することにより、エタノール可溶性の大きなゼインを得る方法が明らかにされている。

【0004】 ところで、このような従来法にあつては、原料とうもろこしに由来する臭いや色素成分が、含水エタノールによる抽出の際に、ゼインと一緒に抽出されて、ゼインと共に分離、回収されることとなるために、得られた製品は、独特の臭気を有し、またかなり黄色味を帯びている。このことは、前記したコーティング剤としてのゼインの利用分野を制限することとなり、色の淡い、むしろ無色で、しかも無臭の材料が望まれている多くの食品分野では、従来のゼインは、到底、その要求を

満足するものではなかったのである。なお、とうもろこしに含まれる色素は、カロチノイド系のうちでも、エタノール可溶のキサントフィル類が多いことが知られているが、そのようなキサントフィル類やその他の黄色色素は、薄層クロマトグラフィーにおいて、ゼインよりも油溶性であるため、従来法のように含水エタノール液に水を加える場合には、ゼインに随伴して黄色色素も析出し、両者の分離は極めて困難なのである。

##### 【0005】

【解決課題】 本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであつて、その課題とするところは、従来からのゼインに比して、その黄色味を著しく低減せしめた、色調の淡い、しかも臭気の少ないゼインを得る手法を提供することにある。

##### 【0006】

【解決手段】 そして、本発明は、そのような課題解決のために、含水エタノールを溶媒とするゼインの着色溶液から、色素含有量や臭気の少ないゼインを取り出すための方法にして、かかるゼインの着色溶液を冷却することにより、該着色溶液中に溶存せるゼインを析出せしめ、そしてその析出液から析出ゼインを分離、採取することを特徴とする色素含有量並びに臭気の少ないゼインの調製方法を、その要旨とするものである。

##### 【0007】

【作用】 すなわち、本発明は、ゼインの含水エタノールへの溶解度が、温度に著しく依存することを利用して、ゼインの含水エタノール着色溶液を溶解度曲線の温度以下に冷却することにより、ゼインを析出させるようにしたものである。そして、その際、ゼインの着色溶液中に存在する色素成分は、ゼインよりも油溶性であるところから、エタノール中にそのまま溶存、残存させ、ゼインと共に析出しないようにすることによって、結果として、色調の淡いゼインを得ることが出来ることとなったのである。

【0008】 また、このように析出して得られるゼインにあつては、驚くべきことに、従来からのゼインに比べて、極めて臭いが少なく、そのため無臭に近いゼインを得ることが出来るのである。なお、析出したゼインを分離した後の含水エタノール溶液は、再度、ゼインの抽出に利用出来るという利点を有する。

##### 【0009】

【具体的構成】 ところで、かかる本発明において、臭いや着色の少ないゼインを得るために用いられる、含水エタノールを溶媒とするゼインの着色溶液とは、溶媒たる含水エタノールにゼインが溶解されて、着色している溶液のことであつて、本発明にあつては、一般に、コーングルテンミールから含水エタノールを用いてゼインを抽出分離した溶液や、色素含量の多い粗製ゼインの含水エタノール溶液等が、そのまま、或いは必要に応じて濃縮された後、用いられることとなる。

【0010】中でも、本発明では、前者の溶液、即ちコーングルテンミールから含水エタノールを用いてゼインを抽出分離し、そのエタノール抽出着色液が、そのまま、または必要に応じて濃縮してなる着色溶液が、有利に用いられる。なお、その出発原料たるコーングルテンミールは、とうもろこしから通常の湿式処理法によりコーンスターチを分離製造する工程において、副産物として得られるものである。そして、そのグルテンミールからゼインを含水エタノールを用いて抽出するに際しては、常法に従って、コーングルテンミールに対して、60～95%程度のエタノール濃度の含水エタノールを、原料の3～10倍相当量加え、40～60℃程度の温度で0.5～2時間抽出を行なうことにより、実施されるものである。なお、必要に応じて、かかる抽出の際に、公知の方法によりpHを調整することも可能であり、また抽出して得られた着色溶液には、遠心分離または濾過等の操作が施され、不溶性の残渣が分離される。また、そのような抽出着色溶液等のゼインの着色溶液には、必要に応じて濃縮操作が施され、その固形分濃度が20～50%程度の溶液とされて、本発明に従う操作が適用される。

$$y = (0.18 - 0.042 \log z) (x - 26.9 + 1.4 \log z)^2 - 17.7 + 6.3 \log z$$

【0015】にて示され得ることが明らかとなったのである。

【0016】従って、本発明において、ゼインの着色溶液を冷却して、ゼインを析出せしめるには、かかる近似式に従うゼインの析出温度：y以下に、ゼインの着色溶液が冷却せしめられる必要があるものであり、それによって、抽出工程等でゼインに伴って溶出した色素成分は、溶媒たる含水エタノール中にそのまま溶質として溶存、残留して、ゼインは、そのような色素成分を殆ど含まない状態で析出、分離されることとなるのである。

【0017】そして、かくして析出したゼインは、遠心分離や濾過等の公知の適宜の手段によって、析出溶液から分離、回収され、更に乾燥によって、完全に溶媒（アルコール）が除去せしめられる。尤も、析出物は常温付近ではゲル状の凝集物になり易く、特にエタノール中の水分が多い場合にはその傾向が著しいため、濾過により析出ゼインを分離する場合には、上記近似式にて求められる析出温度：yの値より更に10℃以上低い温度に、冷却温度条件を設定するのが望ましい。

【0018】このようにして得られたゼインは、着色の少ない色調の淡いものであり、しかも無臭に近い、極めて臭いの少ないものであって、含水エタノールに溶かすと、完全に溶けて、極めて薄い黄色の均一な透明溶液を与えるものである。

【0019】なお、本発明においては、より完全なゼインの精製（脱色）を行なうために、本発明手法を繰り返

【0011】そして、本発明にあっては、上記のような抽出着色溶液等のゼインの着色溶液を、その溶解温度曲線が示す温度以下に冷却せしめて、ゼインの析出を行なうものであるが、その際の具体的な温度設定は、ゼインの着色溶液の水分量により決定されることとなる。即ち、図1は、種々の含水量の含水エタノールに対して、各種割合でゼインを加熱、溶解させた後、その溶液の温度を下げていき、析出物の出現による溶液の曇りを生ずる温度を調べた結果であるが、この図1から明らかなように、ゼインの溶解度は溶媒たる含水エタノール中の水分量と温度に著しく影響されるのである。本発明者等が検討したところ、ゼインの析出温度（y：℃）は、溶媒たる含水エタノール中の水分濃度（x：%）に対して、次のような二次関数：

$$【0012】 y = a (x - b)^2 + c$$

【0013】にて近似され、そして、それらの係数a、b及びcは、その際のゼイン濃度（z：%）の対数に対して、一次式においてよく相関され、その結果、ゼインの析出温度：yが、次の近似式：

$$【0014】$$

$$【数1】$$

し実施することが出来、例えば上記の如くして回収したゼインを適当量の含水アルコールで溶解し、必要あれば濃縮した後、再度、冷却することにより、ゼインを析出させ、以てゼインの更なる脱色を図ることが可能である。

$$【0020】$$

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。なお、以下の実施例中の百分率は、特に断わりのない限り、何れも重量基準によって示されるものである。

$$【0021】 実施例 1$$

コーングルテンミール50gに対する抽出操作を、90%含水エタノール300mlを用いて、60℃×2時間、行なった後、遠心分離機を用いて固液分離することにより、黄色に着色したゼイン抽出溶液を得た。次いで、この抽出溶液を-10℃に冷却し、更にその温度で16時間放置することにより、ゼインの析出を行なった。その後、その析出物を、低温を保ちながら濾過分離し、更に少量の冷エタノールで洗浄した後、真空乾燥し

て、無色、無臭の精製ゼイン8.9gを得た。

【0022】一方、比較のために、上記と同様な方法で抽出した黄色のゼイン抽出溶液を、不揮発分：25%まで濃縮した後、冷水（1～2℃）500ml中に滴下して、ゼインを析出せしめ、濾過、分離した後、真空乾燥することにより、黄色味を帯びた、独特の臭いのあるゼイン9.3gを得た。

【0023】上記の如くして得た2種のゼインの精製の程度を定量的に表わすために、各試料を74%の含水エタノールに溶解して、ゼイン：2%を含有する含水エタノール溶液を調製し、400nmと500nmにおける吸光度の差（ $\Delta A$ ）を測定した。その結果、上記本発明手法に従って得られた精製ゼインの $\Delta A$ は0.082であったのに対し、比較例のゼインの $\Delta A$ は0.495で、黄色成分が本発明手法によって著しく減少したことが数値的にも認められた。

#### 【0024】実施例 2

コーングルテンミール50gに対して、80%含水エタノール300mlを用いて、60℃で2時間、抽出を行なった後、遠心分離機を用いて固液分離することにより、黄色に着色したゼイン抽出溶液を得た。次いで、この抽出溶液を-20℃に冷却し、更にその温度で16時間放置することにより、ゼインを析出せしめた。その後、この得られた析出物を、低温を保ちながら濾過分離し、更に少量の冷エタノールで洗浄した後、真空乾燥して、無色、無臭の精製ゼイン9.5gを得た。そして、実施例1と同様にして、得られたゼインの吸光度差 $\Delta A$ を測定して、0.084の値を得た。

#### 【0025】実施例 3

コーングルテンミール50gに対して、75%含水エタノール300mlを用いて、60℃で2時間の抽出を行なった後、遠心分離機を用いて、黄色のゼイン抽出溶液を分離した。次いで、この抽出溶液を-20℃に冷却し、更にその温度で16時間放置することにより、ゼインの抽出を行なった。その後、その析出物を、低温を保ちながら濾過分離し、更に少量の冷エタノールで洗浄した後、真空乾燥することにより、無色、無臭の精製ゼイン9.8gを得た。そして、実施例と同様にして、得られたゼインの吸光度差： $\Delta A$ を測定すると、0.088であった。

#### 【0026】実施例 4

コーングルテンミール50gに対して、80%含水エタノール300mlを用いて、60℃で2時間の抽出を行なった後、遠心分離して、黄色のゼイン抽出溶液を分離した。そして、その抽出溶液を濃縮し、不揮発性成分：40.0%、水分：17.6%の濃縮液27gを得た。その後、この濃縮液に、-15℃の99.5%エタノール200mlを加えて攪拌した後、-10℃に冷却して、ゼインを析出せしめた。一昼夜放置の後、形成された析出物を低温で濾過分離した後、少量の冷エタノールで洗浄し、その後、真空乾燥して、無色、無臭の精製ゼイン9.2gを得た。実施例1と同様にして、吸光度差： $\Delta A$ を測定すると、0.083であった。

#### 【0027】実施例 5

実施例1において比較試料として調製された、黄色味を帯びたゼインを用い、その8gを93%含水エタノール160mlに再溶解した。そして、このようにして得たゼイン溶液を、-10℃に冷却し、その温度で16時間放置することにより、ゼインを析出せしめた。その後、この生成した析出物を、低温を保ちながら濾過分離し、少量の冷エタノールで洗浄した後、真空乾燥して、無色、無臭の精製ゼイン7.3gを得た。また、実施例1と同様にして、吸光度差： $\Delta A$ を測定したところ、0.083であった。

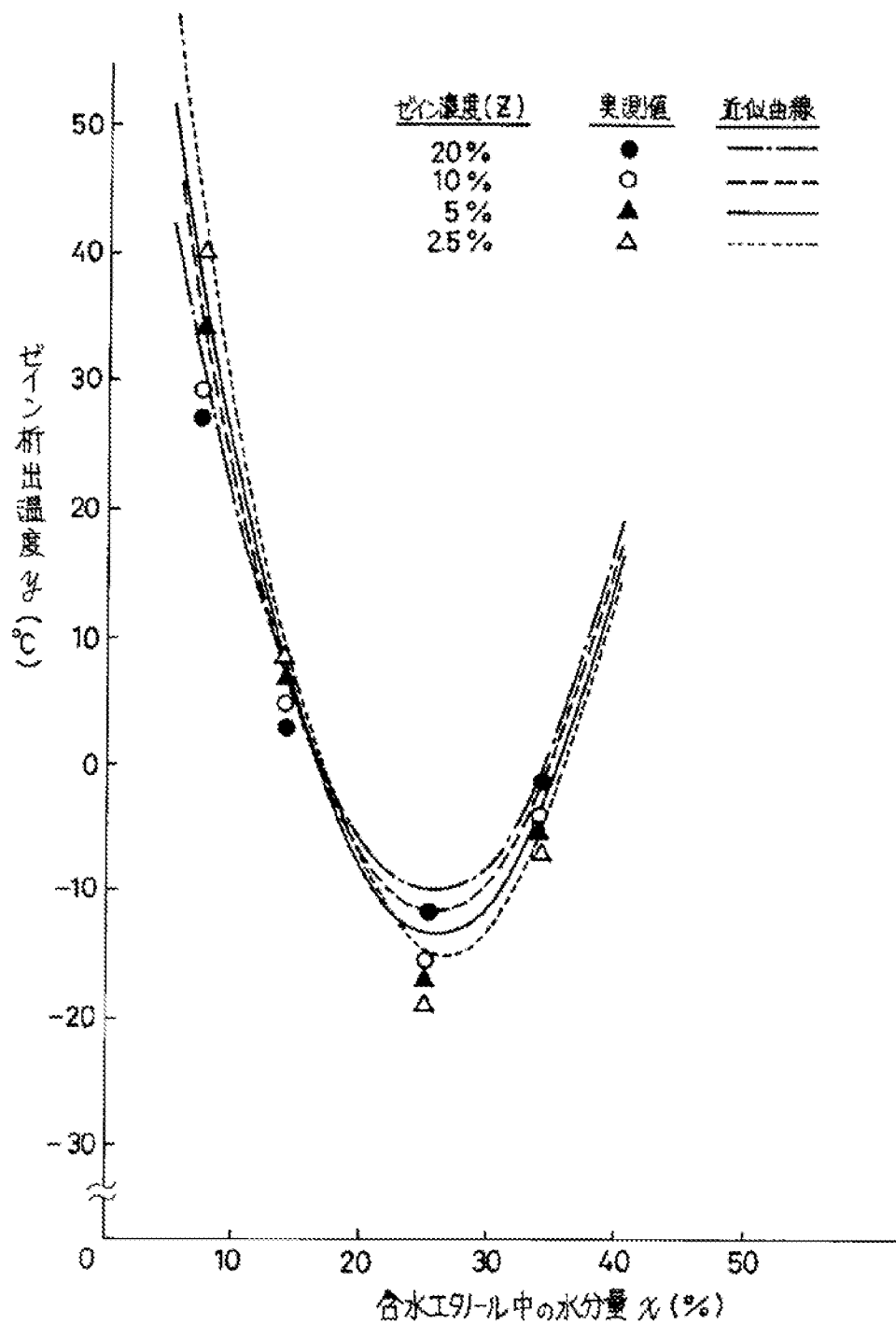
#### 【0028】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、薬剤や食品へのコーティングに好適な、極めて着色の薄いゼインを経済的に製造することが出来る。また、本発明に従って得られるゼインは、淡色であるので、従来では使用が困難であった各種食品分野やその他の工業分野でも使用可能となったのである。しかも、このように、着色を著しく軽減する効果に加えて、独特の臭いも、従来のものに比して著しく軽減され得たことによって、食品分野、特にチョコレート等のコーティング等に有利に用いられ得るのである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ゼインの含水エタノール溶液からゼインが析出する温度と含水エタノール溶液中の水分濃度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C 0 7 K 3/24

C 0 8 H 1/00

識別記号

NVD

片内整理番号

7731-4H

8215-4J

F I

技術表示箇所